

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-245035

(43)Date of publication of application : 28.09.1990

(51)Int.Cl.

C08J 5/22

(21)Application number : 01-063909

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1989

(72)Inventor : SUGAYA YOSHIO

HORIE HIROFUMI

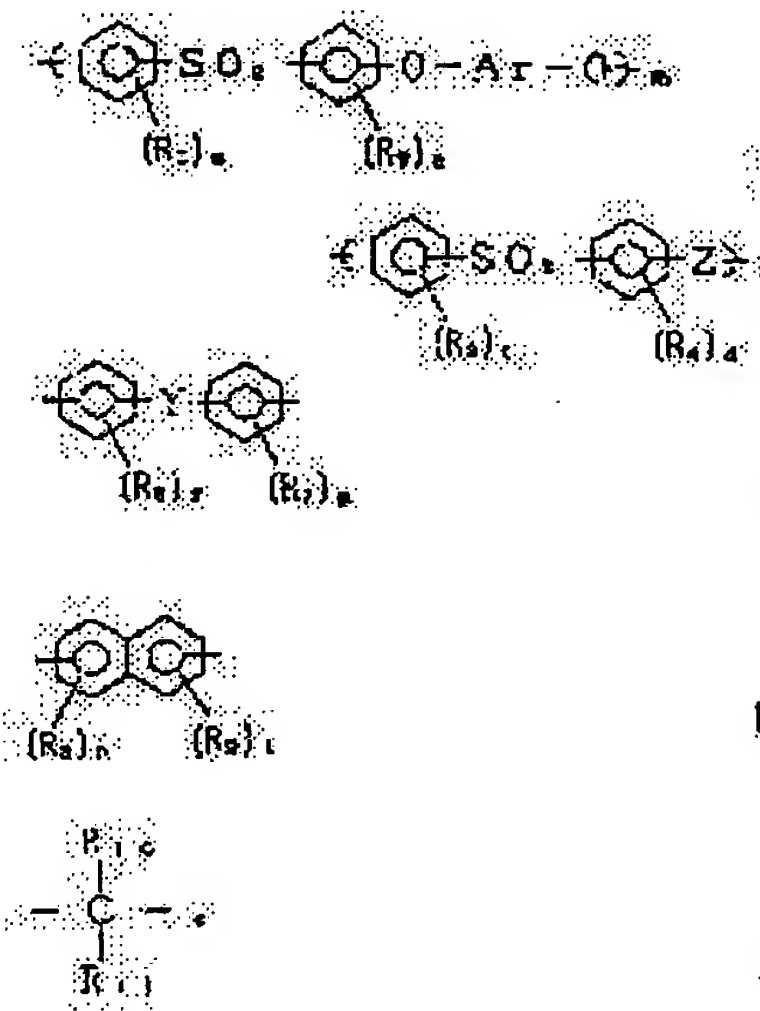
TERADA ICHIRO

(54) CATION EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cation exchanger excellent in mechanical properties, moldability and ion exchanging characteristics comprising a sulfonated polymer of a polysulfone polymer having haloalkyl groups.

CONSTITUTION: A cation exchanger prepared from a sulfonated polymer of a polysulfone polymer having at least one haloalkyl group in the molecule or its cured product and having an ion exchange capacity of 0.5–3.5 milliequivalents/g dry resin. As the haloalkyl group, a chloromethyl group ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) is particularly desirable. As the polysulfone polymer, an aromatic polysulfone block copolymer of formula I is desirable. In formula I, Ar is formula II or III; Y is a single bond, $-\text{O}-$ or formula IV; Z is $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ or $-\text{SO}_2-$; R₁–R₉ are the same or different from each other and are each a 1–8C hydrocarbon group; a–d are each 0–4; e is 0–3; (f+g) is 0–7; (h+i) is 0–5; R₁₀ and R₁₁ are each a hydrogen atom or a 1–6C hydrocarbon group; and m/n=100/1–1/10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-245035

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月28日

C 08 J 5/22

1 0 1

7258-4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 陽イオン交換体

⑯ 特 願 平1-63909

⑰ 出 願 平1(1989)3月17日

⑱ 発 明 者 菅 家 良 雄 神奈川県横浜市南区榎町2-78-1
⑱ 発 明 者 堀 江 浩 文 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1
⑱ 発 明 者 寺 田 一 郎 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

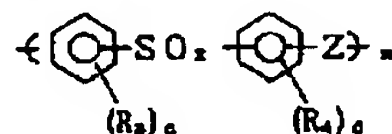
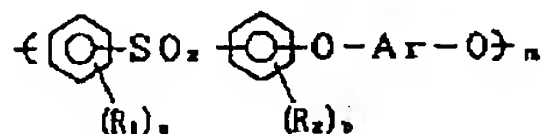
1. 発明の名称

陽イオン交換体

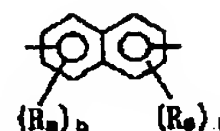
2. 特許請求の範囲

(1) 1分子中に少なくとも1個以上のハロアルキル基を有するポリスルホン系重合体のスルホン化重合体又はその硬化体からなり、イオン交換容量が0.5~3.5ミリ当量/g乾燥樹脂であることを特徴とするポリスルホン系重合体の陽イオン交換体。

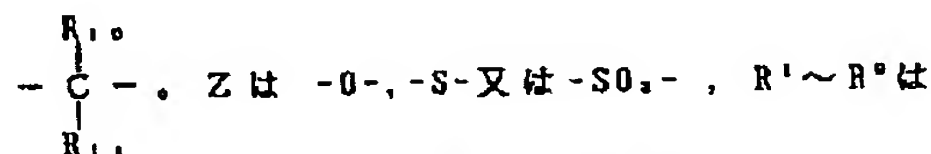
(2) ポリスルホン系重合体が、一般式



(但し、式中Arは $\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_5)_e - \text{Y} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_6)_f$ 又は $\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_7)_g$ 又は



、Yは、単結合、-O-又は



互いに同一または異なる炭素数1~8の炭化水素基、a~dは0~4、eは0~3、(f+g)は0~7、(h+i)は0~5、R₁₀、R₁₁は水素又は炭素数1~6の炭化水素基、m/n=100/1~1/10を示す。)

で表される芳香族ポリスルホン系ブロック共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲(1)の陽イオン交換体。

(3) 陽イオン交換体が、ハロアルキル化されたポリスルホン系重合体を含有する溶液から流延、加熱処理された膜厚100μm以下の膜の、スルホン化された陽イオン交換膜であることを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)の陽イオン交換体。

(4) ハロアルキル基がクロロメチル基(-CH₂Cl)

であることを特徴とする特許請求の範囲 (1) ~ (3) のいずれかの陽イオン交換体。

3. 発明の詳細な説明

[産業用の利用分野]

本発明は、混合流体より特定成分を吸着、または透過分離せしめるイオン交換体に関する。

更に詳しくは、海水濃縮等の電気透析や電池セパレータに有用な抵抗の低い陽イオン交換薄膜や、透析に有用なホローファイバー型陽イオン交換膜、高分子カチオンの透過性が大きい多孔性陽イオン交換膜など、加工性の優れた陽イオン交換体に関する。

[従来の技術]

陽イオン交換体として、数多くの文献、特許が報告されているが、最も実用的で有益なものとして、スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化陽イオン交換体がある。これらはその耐薬品性、耐熱性に加え、架橋剤であるジビニルベンゼンの含有量を変えることにより、イオン交換特性や選択透過性を制御できること

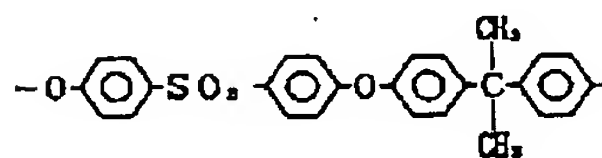
から、あらゆる用途に対し多種の品種を合成し発展してきた。

しかしながら、新しい用途、例えば、工業塩並の安価な食塩を製造する海水濃縮、レドックフロー電池やメタノール電池用セパレータなど超低抵抗カチオン交換膜のニーズに対し、従来のスチレンージビニルベンゼン系では対応できない欠点がある。即ち抵抗を低下させるには、膜厚を薄くせしめる必要があるが、スチレンージビニルベンゼン系樹脂は、機械的強度、特に脆さがあるため 100 μ m 以下のイオン交換膜が得られない。更に、スチレンージビニルベンゼン系樹脂は、機械的性質に加え、加工性が悪く、ホローファイバー型や多孔性カチオン交換膜など加工された膜が得られない欠点がある。

一方、限外ろ過膜や逆浸透膜において、機械的強度、加工性の優れたポリスルホン膜が使用され、その透過性改良として、スルホン化ポリスルホン膜が検討されている。

例えば、繰り返し単位が

3



からなるポリスルホンのスルホン化物は、USP 3709841 に記載されており、特開昭 50-99973、特開昭 51-146379、特開昭 61-4505などに、そのようなスルホン化ポリスルホンを、異方性限外ろ過膜上に積層した半透膜が記載されている。

しかしながら、これらのスルホン化ポリスルホン膜は、非架橋であるため、イオン交換容量が 2.0ミリ当量/g樹脂以上では、水溶性になり、またイオン交換容量が低い場合でも、吸水率が高いためイオン選択透過性が低く、従来のスチレンージビニルベンゼン系陽イオン交換膜に代替できるものではない。

[発明の解決しようとする課題]

本発明は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、加工性の優れた、イオン選択透過性の大きな新規な陽イオン

4

交換体を提供することを目的とする。

本発明は、従来技術では到達しえない、省エネルギー電気透析法や電池用セパレーター、更には、コンパクトでメンテナンスが容易なホローファイバー透析モジュール等に使用できる陽イオン交換膜を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明の上記目的は、1分子中に少なくとも1個以上のハロアルキル基を含有するポリスルホン系重合体のスルホン化重合体あるいは、その硬化体からなり、イオン交換容量が 0.5~3.5 ミリ当量/g樹脂であることを特徴とするイオン交換体により達成せしめられる。

本発明の陽イオン交換体は、基本的には、上記特定のポリスルホン重合体のスルホン化重合体又はその硬化体からなるが、これは従来の陽イオン交換体とは、格段に優れた特性を有する陽イオン交換体を提供することが出来る。

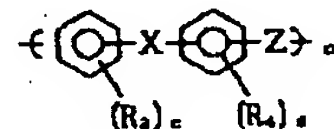
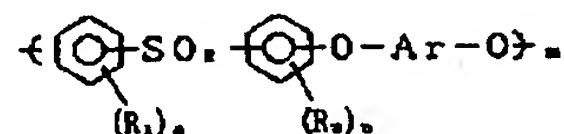
即ち、従来のスルホン化ポリスルホン重合体は、特開昭 61-4505に記載されているように、

イオン交換容量が 2.0ミリ当量/g 樹脂を超えると、非架橋のため水溶性重合体になりイオン交換体として使用できない。また架橋サイトを有するポリスルホン樹脂としては、末端に -OH 基あるいは、-C≡CH 基を含有するものが知られているが、これらの架橋サイトは反応性が低く、スルホン酸基の熱分解温度を超える 320~400 °C の高温加熱処理が必要とされ、架橋型ポリスルホン系イオン交換膜を製造するための素材として適当でない。

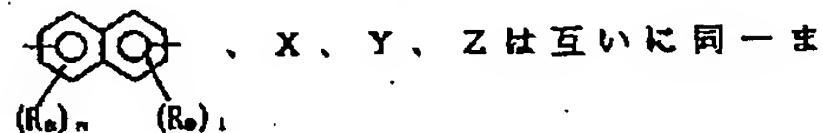
本発明者は、スルホン化ポリスルホン重合体の硬化物について鋭意研究したところ、分子内にハロアルキル基を含有するポリスルホン重合体を使用することにより、機械的性質、成形加工性、イオン交換特性の優れた陽イオン交換体が製造しうることを見出し、本発明を完成せしめた。

以下に本発明を詳しく説明すると、本発明の陽イオン交換体としては、1 分子内に少なくとも 1 個のハロアルキル基を含有するポリスルホ

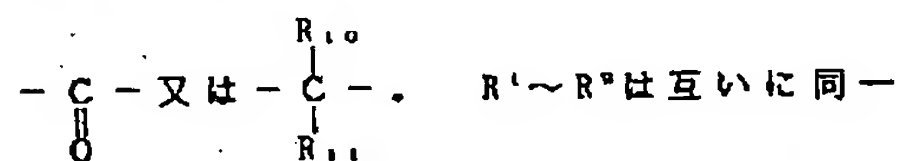
ン系重合体であればなんら制限なく使用できる。ハロアルキル基を含有するポリスルホン重合体は一般式



(但し、式中 Ar は $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ 又は



又は異なる単結合、-O-, -S-, -SO₂- ,

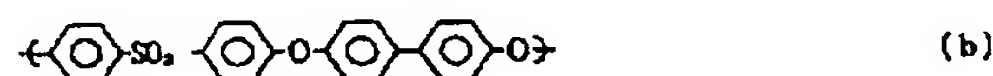
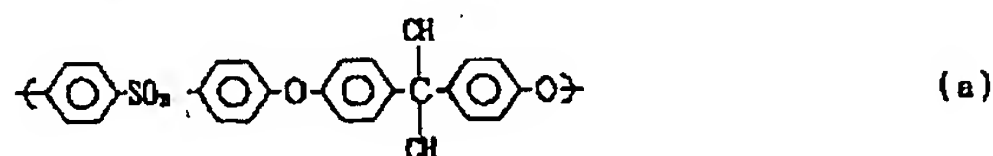


または異なる炭素数 1~8 の炭化水素基、
a~d は 0~4、e は 0~3、(f+g) は 0~7、(h+i) は 0~5、R₁₀, R₁₁ は水素又は炭素数 1~6 の炭化水素基、

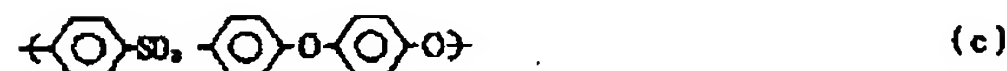
7

m/n = 100/0~1/100 を示す。)

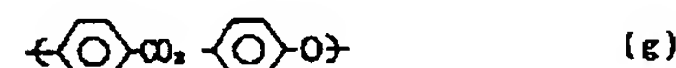
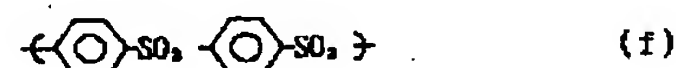
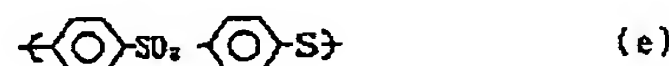
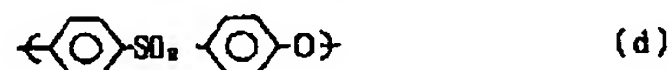
で表わされる芳香族ポリスルホンを含有する重合体のハロアルキル化により得られる。ハロアルキル基としては -(CH₂)_nCl, -(CH₂)_nBr, -(CH₂)_nF, および -(CH₂)_nI が例示されるが反応性から -CH₂Cl, -CH₂Br が好ましく、特に量産性から -CH₂Cl が好ましく採用される。かかるクロルメチル基を導入する方法としては、クロルメチルメチルエーテル、1,4-ビス(クロルメトキシ)ブタン、1-クロルメトキシ-4-クロロブタンおよびホルマリン塩化水素、パラホルムアルデヒド、塩化水素等の求核性クロルメチル化剤を触媒の共存下でポリスルホン系重合体と接触せしめることにより得ることができる。そのようなポリスルホン系重合体としては



8



等のポリスルホン重合体の他、上記ポリスルホンユニットとそれとは異なるユニット、例えば



とのブロック共重合体が例示される。

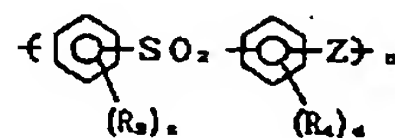
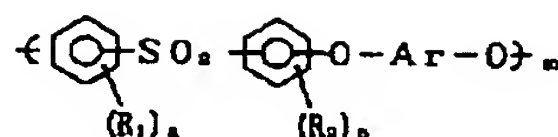
本発明により、汎用ポリスルホンとして容易に入手できる (a) のポリスルホンを使用して、従来にない高性能な陽イオン交換体を得ることができるが、好ましくはイオン交換容量の制御が容易である点と、得られるスルホン化重合体の機械的性質の点からポリスルホン系ブロック

共重合体が使用される。

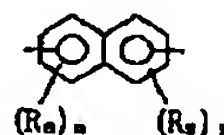
本発明において、何故ブロック共重合体が機械的性質の点において優れるかは必ずしも明らかでないが、以下の理由によるものと説明される。

本発明において、クロルメチル基の存在は、重合体を架橋せしめることにより、イオン交換体の吸水率を低下せしめ選択透過性を高めるうえで必要である。しかし、架橋により重合体は、分子運動や吸水による膨潤性が押え込まれる結果重合体の内部歪が大きく、ポリスルホン系ホモポリマーを使用した場合、分子全体にそのような作用が働く結果、固く脆くなる。しかし、ブロック共重合体では、イオン交換基と架橋サイトである $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基が存在しないか又は極めて少ないユニットが存在するため、ポリスルホン系重合体の本来有する優れた機械的性質が損なわれないものと説明される。

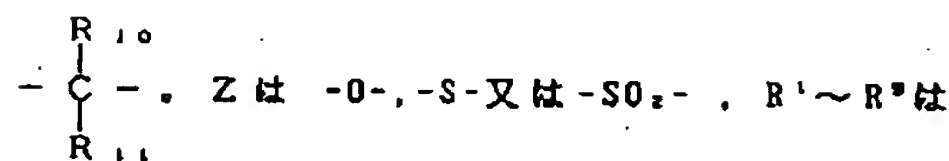
かかる、好ましいポリスルホン重合体としては、一般式



(但し、式中 Ar は $\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_6)_2\text{Y}\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_7)_2$ 又は



Y は、単結合、 $-\text{O}-$ 、又は



互いに同一または異なる炭素数 1~8 の炭化水素基、 $a \sim d$ は 0~4、 e は 0~3、 $(f+g)$ は 0~7、 $(h+i)$ は 0~5、 R_{10} 、 R_{11} は水素、炭素数 1~6 の炭化水素基、 $m/n = 100/1 \sim 1/10$ を示す。)

で表わされるブロック共重合体が例示され、特に、一般式における Z が $-\text{S}-$ で表わされる芳香族ポリスルホン/ポリチオエーテル共重合体

1 1

は、高分子量の共重合体を得られ、また共重合組成の制御がしやすく、かつ成形加工性、機械的強度、耐薬品性の点から好ましく使用される。かかる芳香族ポリスルホン/ポリチオエーテルスルホン共重合体は、本出願人による特開昭 61-72020、特開昭 61-76523 および特開昭 61-168629 に記載されている方法によって得ることができる。

上記のポリスルホン系重合体に $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基を導入する方法としては、粒状の重合体、あるいは膜状成形体と前述したクロルメチル化剤を接触せしめる方法も使用できるが、反応の均一性と成形加工性の良い重合体を得るため、クロルメチル化剤に対し安定で、ポリスルホン系重合体を溶解する溶剤で溶解せしめ、液状で反応させることが好ましい。そのような溶剤として、ハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタン、テトラクロロエタン等が使用される。かくして、ポリスルホン重合体溶液にクロルメチル化剤と塩化スズ等の触媒を添加せしめ、反応温

1 2

度、反応時間を適宜選定することにより、所望するクロルメチル基含有量を有するクロルメチル化ポリスルホン重合体を得られる。

クロルメチル基含有量としては、次くスルホン化処理による所望するイオン交換容量により異なるが、0.01~3.5 ミリ等量/g 樹脂のクロルメチル化ポリスルホン重合体を使用され、イオン交換容量の 1~100 % 当量、特に 5~50 % 当量に相当するクロルメチル基を含有することが好ましい。

かくして得たクロルメチル化ポリスルホン重合体は、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルマイド、ジメチルスルフォキシド、トリエチルホスフェート、N-メチルピロリドンの単独溶媒の他、水-アセトン混合液、メタノール-テトラヒドロフラン混合液等に溶解した後、所望する形状にキャスト乾燥して成形加工せしめるが、かかる成形加工前ないしは、成形加工後に酸と接触せしめることが好ましい。

1 3

—350—

1 4

上記の酸としては、 AlCl_3 、 SbCl_3 、 FeCl_3 、 TeCl_4 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 TaCl_5 、 BiCl_3 、 ZnCl_2 等のルイス酸および HF 、 H_2SO_4 、 P_2O_5 、 H_3PO_4 等のプロトン酸が例示され、クロルメチル化ポリスルホン重合体の溶液に上記の少なくとも 1 種の酸を共存させて、キャスト乾燥するか又はクロルメチル化ポリスルホン重合体の成形加工品に上記の酸に接触せしめることができる。

かかる重合体溶液を、便宜形状に流延した後溶媒を除去せしめ平膜状、中空糸状、多孔性基材との複合膜等の成形品を得ることができる。

また溶媒の除去が、加熱処理によって実施される時は、緻密な構造の成形品が、一方、溶媒が残存している状態にて、溶媒を抽出せしめる溶液、特に好ましくは、重合体の非溶媒あるいは貧溶媒を使用した溶液に浸漬することで、多孔性構造の成形品を製造することが出来る。

かくして得られる成形品は、25~300℃で好ましくは、50~200℃で加熱することにより、酸を共存させている場合には、架橋された成形品

が得られる。

酸を共存させてない場合には、既知のスルホン化剤によりスルホン基を導入する前に、前述した酸と接触し、架橋成形品を得るが、又別の好ましい手段として、酸として濃硫酸を使用することにより、スルホン化と架橋反応を併発させ、架橋された陽イオン交換体を得ることができる。

またスルホン化剤として、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、無水硫酸、無水硫酸トリエチルホスフェート錯体など、制限なく使用できる。

かくして、本発明のポリスルホン成形品にスルホン化剤を接触せしめ、反応温度、反応時間を便宜選定することにより、所望するイオン交換容量を有するスルホン化ポリスルホン重合体を得られる。しかしながら、イオン交換容量が 0.5 ミリ当量/g 樹脂以下では、膜抵抗が著しく高く、また 3.5 ミリ当量/g 樹脂以上では、架橋サイトであるクロルメチル基が多量に必要

15

なため、結果として、硬化膜のイオン交換容量の低下を招き、また得られる膜の機械的強度、特に靱性も低下するため、好ましくは、イオン交換容量 0.5~3.5 ミリ当量/g 樹脂、0.8~3.0 ミリ当量/g 樹脂になるように反応させる。

かくして得られる陽イオン交換体は、便宜溶液、例えば食塩水溶液等で置換せしめた後、電気透析用隔膜、電池用セパレーター、拡散透析用隔膜等の分離膜として使用することができる。次に本発明を実施例により説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。

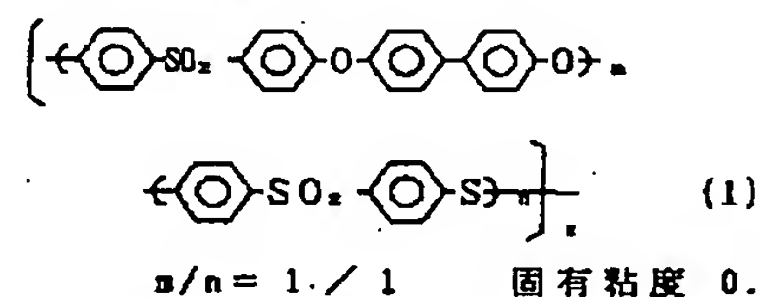
[実施例]

実施例 1

特開昭 61-168629 に記載された合成法と同様にして、4,4'-ジフェノールとジハロジフェニルスルホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホンのユニットからなるプリカーサーを合成し、次いで該プリカーサーとジハロジフェニル

16

スルホンと硫化ナトリウムとを反応し、次式で示される芳香族ポリスルホン-ポリチオエーテルスルホン共重合体 A を得た。



次に、該共重合体 A は、1,1,2,2-テトラクロルエタンに溶解した後、クロルメチルメチルエーテル、無水塩化スズを添加し、110℃、4 時間反応せしめた後、メチルアルコールで沈殿、洗浄し、クロルメチル化共重合体 B を得た。クロルメチル化共重合体 B の活性塩素量は、0.5 ミリ当量/g 樹脂であった。

かくして得られた共重合体 B をテトラクロルエタンに溶解し、10 重量% の溶液を得た。次いで、該ポリマー溶液をガラス板上に流延した後、150℃、2 時間加熱乾燥せしめ、膜厚 25 μm のキャスト膜を得た。

次いで、上記共重合体 B のキャスト膜は、98 wt% 濃硫酸で 90℃、6 時間スルホン化せしめた。かくして得られた陽イオン交換膜は、イオン交換容量が 1.5 ミリ当量/g 樹脂であり、0.5 N-NaCl 溶液に浸漬した後、交流抵抗、膜電位法による Na⁺ イオンの輸率を求めたところ、

$$: 0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Na⁺ 輸率 (0.5M NaCl/1M NaCl 膜電位より)

$$: 0.90$$

であった。

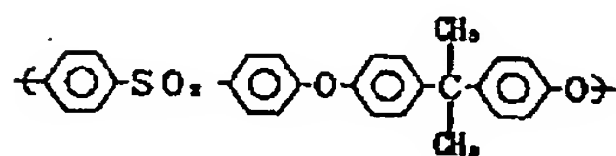
比較例 1

実施例 1 におけるクロルメチル化反応前の共重合体 A を使用した以外は全く同様にして共重合体 A のキャスト膜を得た。次いで該キャスト膜を 98 重量% の濃硫酸でスルホン化せしめたところ溶解してしまい陽イオン交換膜が得られなかった。

実施例 2

共重合体 A を実施例 1 と同様な手法でクロル

19



固有粘度 0.56

かくして得た重合体 G を、実施例 1 と同様な手法でクロルメチル化せしめたが、反応温度、反応時間を変えてクロルメチル基含有量の異なる重合体 H、I、J を得た。かくして得た 3 種の重合体を実施例 2 と同様にして製膜し、次いでスルホン化せしめた。得られた陽イオン交換膜の結果を表-1 に示す。

比較例 2

実施例 3 におけるクロルメチル化反応前の重合体 G を使用した以外は全く同様にして重合体 G のキャスト膜を得た。次いで該キャスト膜を 96 重量% の濃硫酸にスルホン化せしめたところ、溶解してしまい、陽イオン交換膜が得られなかった。

21

メチル化せしめたが、反応温度、反応時間を変えて、クロルメチル基含有量の異なる共重合体 C、D、E、F を得た。

かくして得た 4 種の共重合体をテトラクロルエタンに溶解した後、ガラス板上に流延し、110℃ で 4 時間加熱乾燥せしめ、膜厚 25 μm のキャスト膜を得た。

次いで、該キャスト膜は、96 重量% 濃硫酸に 90℃、6 時間浸漬せしめ、スルホン化せしめた。得られた陽イオン交換膜のイオン交換容量、抵抗、Na⁺ イオンの輸率を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表-1 に示す。

実施例 3

ビスフェノール A とジハロジフェニルスルホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホン重合体 G を得た。

20

表 1

| クロルメチル化 ポリスルホン | クロルメチル基 含有量 (meq/g) | イオン交換 容量 (meq/g) | 抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | Na ⁺ 輸率 |
|-------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 共重合体 | | | | |
| C | 0.21 | 2.11 | 0.2 | 0.88 |
| D | 0.87 | 1.96 | 0.4 | 0.90 |
| E | 1.09 | 1.78 | 0.5 | 0.92 |
| F | 2.55 | 1.10 | 2.0 | 0.93 |
| 重合体 | | | | |
| H | 1.85 | 2.9 | 0.08 | 0.75 |
| I | 2.3 | 2.5 | 0.09 | 0.78 |
| J | 2.7 | 2.1 | 0.10 | 0.82 |

〔発明の効果〕

本発明の陽イオン交換体は、架橋できるスルホン化ポリスルホンからなることを特徴としている。このため、硬化剤の種類、硬化剤の配合量、硬化条件により、固定イオン濃度の制御、すなわち、用途に応じて、最適な選択透過性を有する陽イオン交換膜を得ることができるとともに、有機溶媒に対する耐性が改善される。

22

特に芳香族ポリスルホンとポリチオエーテル
スルホン共重合体を使用した場合、成形加工
性、機械的強度の良好な陽イオン交換膜が得ら
れる。またスルホン化時、スルホン酸基が、反
応性の差により特定の部位に導入される結果、
イオン交換基が導入された親水性セグメント
と、イオン交換基が導入されてない疎水性セグ
メントからなるブロック共重合体を得られ、イ
オン交換容量が高くとも、機械的強度の大きな
強靱な膜が得られるという特徴がある。

更にスルホン化共重合体と硬化剤を含有した
溶液からキャスト製膜できるので、膜厚の薄い
イオン交換膜が得られ、また多孔性基材や、他
の高分子膜上に塗布、乾燥することにより、容
易に複層イオン交換膜が得られる特徴を有す
る。

| | | | |
|-----|---|---|---|
| 代理人 | 内 | 田 | 明 |
| 代理人 | 萩 | 原 | 亮 |
| 代理人 | 安 | 西 | 篤 |
| | | | 夫 |